

Best Available Copy

(19)



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



(11) Veröffentlichungsnummer: **0 554 833 A1**

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 93101576.2

(51) Int. Cl.<sup>5</sup>: **A01N 43/653, B27K 3/50,**  
//(A01N43/653,33:12)

(22) Anmeldetag: 02.02.93

(30) Priorität: 04.02.92 DE 4203090

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
11.08.93 Patentblatt 93/32

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
AT BE CH DE DK ES FR GB GR IT LI NL SE

(71) Anmelder: HOECHST HOLLAND N.V.  
Postbus 12987  
NL-1100 AZ Amsterdam Z.O.(NL)

(72) Erfinder: Rustenburg, Gerbrand  
Floradreef 24  
NL-2104 CB Heemstede(NL)  
Erfinder: Klaver, Cor J., Dr.  
Batterijlaan 1  
NL-1402 SL Bussum(NL)

(74) Vertreter: Tergau, Ulrich, Dr.  
HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT Zentrale  
Patentabteilung Postfach 80 03 20  
W-6230 Frankfurt am Main 80 (DE)

(54) Synergistische Kombinationen von Cyproconazol.

(57) Gegenstand der Erfindung sind neue fungizide Mittel auf der Basis von Cyproconazol und quaternären Ammoniumsalzen, die überraschend starke synergistische Wirkungen bei der Bekämpfung und Vorbeugung von holzerstörenden Pilzen aufweisen.

AL

EP 0 554 833 A1

Die in neuerer Zeit aufgefundenen Fungizide vom Typ des Cyproconazols verfügen über eine fungizide Wirkung (vgl. US-Patent 4,849,439) und wirken sowohl gegen humane und animale Dermatophyten als auch gegen phytopathogene Pilze.

Es wurden nun neue fungizide Mittel auf der Basis von Cyproconazol und quaternären Ammoniumsalzen gefunden, die überraschend starke synergistische Wirkungen bei der Bekämpfung und Vorbeugung von holzerstörenden Pilzen aufweisen.

Der Einsatz von Mischungen, die synergistische Effekte verursachen, ist mit großen wirtschaftlichen aber auch ökologischen Vorteilen verbunden.

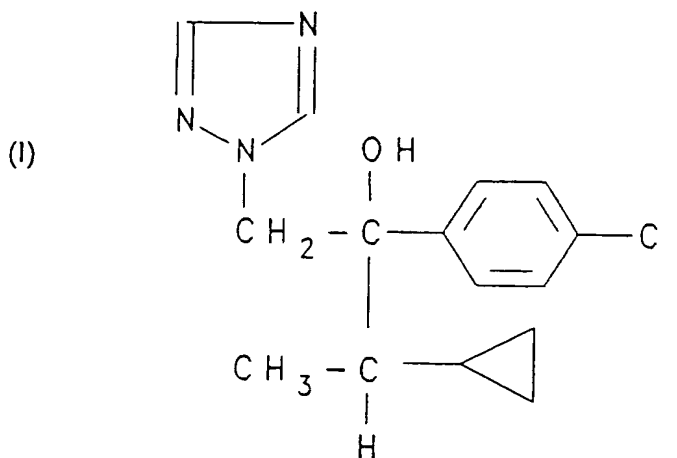
Unter Synergismus versteht man die sich gegenseitig verstärkende Wirkung von zwei oder auch mehr Stoffen. Im vorliegenden Fall bewirkt die kombinierte Anwendung von zwei Fungiziden, daß die Aufwandmenge der Fungizide reduziert werden kann und trotzdem die gleiche fungizide Wirkung erreicht wird, bzw. daß mit den gleichen Aufwandmengen der Fungizide eine höhere als die zu erwartende additive Wirkung der einzeln eingesetzten Wirkstoffe erzielt wird.

Durch Nutzung solcher synergistischer Effekte können die Aufwandmengen der beteiligten Mischungs-partner erheblich reduziert werden, und es gelingt, ein breites Spektrum holzerstörender Pilze zu bekämpfen. Die Reduktion der Aufwandmengen betrifft die quaternären Ammoniumsalze, aber auch das Cyproconazol.

Im vorliegenden Falle wird Cyproconazol mit Verbindungen kombiniert, die die Wirkung des Fungizids erheblich verstärken, weswegen es möglich ist, mit einer geringeren Konzentration des Fungizids die gleiche Wirkung zu erzielen. Darüberhinaus wirken die erfindungsgemäßen Kombinationen auch noch bei niedrigen Aufwandmengen. Sie eignen sich deshalb vorzüglich zur Bekämpfung von Holzpilzen in Holz und Mauerwerk.

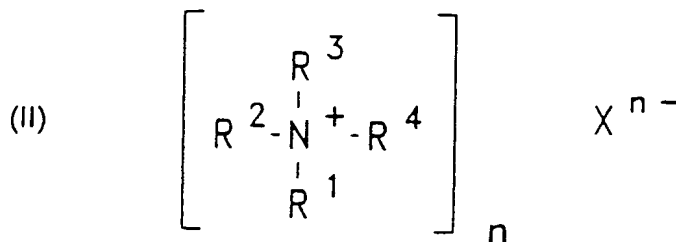
Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind somit fungizide Mittel, die gekennzeichnet sind durch einen Gehalt an

A) Cyproconazol (Formel I)



in Kombination mit

B) anorganischen oder organischen Ammoniumsalzen der Formel II,



worin  $R^1 - R^4$  gleich oder verschieden sind und einen über eine C-N-Bindung gebundenen organischen

Substituenten mit bis zu 18 C-Atomen bedeuten oder drei der Reste  $R^1 - R^4$  zusammen mit dem N-Atom ein heteroaromatisches System, wie z.B. Pyridinium, bilden,  $X^{n-}$  das Anion einer anorganischen oder organischen n-basischen Säure und n 1, 2 oder 3 ist.

Bei den Verbindungen vom Typ B handelt es sich vorzugsweise um Ammoniumsalze, worin  $R^1 - R^4$  gleich oder verschieden sind und  $(C_1 - C_{18})$ -Alkyl,  $(C_7 - C_{13})$ -Aralkyl, wie Benzyl,  $(C_1 - C_6)$ -Alkyoxy- $(C_1 - C_{12})$ -alkyl,  $[-CH_2-CH_2-O]_x-H$  oder  $[-CH(CH_3)-CH_2-O]_x-H$  und  $x = 1, 2$  oder 3 ist, bedeuten. Besonders bevorzugt sind Salze, worin  $R^1$  und  $R^2$  jeweils  $(C_1 - C_4)$ -Alkyl, insbesondere Methyl,  $R^3$  und  $R^4$  jeweils  $(C_8 - C_{12})$ -Alkyl, insbesondere Decyl. Als Anionen  $X^{n-}$  werden bevorzugt  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $HSO_4^-$ ,  $PO_4^{3-}$ ,  $HPO_4^{2-}$ ,  $H_2PO_4^-$ ,  $CH_3COO^-$ ,  $COO_2^{2-}$ ,  $SCN^-$ , insbesondere  $Cl^-$ .

Die meisten holzerstörenden Pilze gehören zu den Basidiomycetes, es kommen jedoch auch Ascomycetes und Deuteromycetes vor. Die erfindungsgemäßen Mittel werden vorzugsweise gegen Basidiomyceten, z.B. gegen Coniophora, Gloeophyllum, Poria, Serpula und Coriolus eingesetzt. Die folgenden Anwendungsgebiete sind von besonderem Interesse: Präventive und kurative Behandlung von Holz, sowie kurative Behandlung von Holz und Mauerwerk.

Die Verbindungen vom Typ B können mit Cyproconazol zu mehreren kombiniert werden. Cyproconazol und quaternäre Ammoniumsalze sind im Handel erhältlich.

Die Mischungsverhältnisse der einzelnen Komponenten können in den erfindungsgemäßen Kombinationen innerhalb weiter Grenzen schwanken. Aus praktischen Gründen wählt man Mengenverhältnisse jedoch zwischen 2:5 und 1:2,5, vorzugsweise zwischen 1:4 und 1:6.

Die erfindungsgemäßen Mischungen können als wasserverdünnbare Konzentrationen, die dann in üblicher Weise mit Wasser verdünnt zur Anwendung gebracht werden, oder als sogenannte Tankmischungen vorliegen, die durch gemeinsame Verdünnung der getrennt formulierten Komponenten mit Wasser unmittelbar vor der Anwendung hergestellt werden. Ebenso können sie als wäßrige Fertiglösungen ausgebracht werden.

Die Aufwandmengen der Fungizide vom Typ A in den Wirkstoffmischungen liegen im allgemeinen zwischen 1 g/l und 100 g/l, die Aufwandmengen von B zwischen 5 g/l und 500 g/l; die Gesamtmenge an aufzuwendender Produktkombination beträgt 15 l/m<sup>3</sup> bis 600 l/m<sup>3</sup> Holz.

Die erfindungsgemäßen Mittel können in den üblichen, dem Fachmann geläufigen, Zubereitungen in den Handel gebracht werden. Sie werden bevorzugt als wasserverdünnbare Konzentrate oder Fertiglösungen in den Handel gebracht. Die formulierten Mittel enthalten dabei die erfindungsgemäßen Wirkstoffkombinationen beispielsweise zu 0,1 bis 50 Gew.-%.

Als Inertmittel kann z.B. Glycolsäure-n-butylester, Polyglycolether oder Dipropylenglycolmonoethylether verwendet werden.

Bei fungiziden Mitteln können die Konzentrationen der Wirkstoffe in den handelsüblichen Formulierungen verschieden sein. Bei emulgierbaren Konzentraten ist die Wirkstoffkonzentration etwa 1 bis 50 %.

Zur Anwendung werden die handelsüblichen Konzentrate gegebenenfalls in üblicher Weise verdünnt. Mit dem Anwendungsgebiet, z.B. zur Behandlung von Holz ohne oder mit Boden- oder Wasserkontakt, variiert die erforderliche Aufwandmenge und Konzentration.

Eine Kombination der Wirkstoffe bedeutet, daß die fungiziden Wirkstoffe gemeinsam ausgebracht oder als sogenannte split-Applikation einige Tage nacheinander ausgebracht werden.

Die erfindungsgemäßen Mittel können bei Bedarf mit anderen Wirkstoffen, vorzugsweise mit Fungiziden und Insektiziden kombiniert werden. Sofern nichts anderes angegeben wird, bedeuten %-Angaben Gewichtsprozente. Die Erfindung wird durch das nachfolgenden Beispiel erläutert, ohne daß diese darauf beschränkt wäre:

#### Beispiel

Bestimmung der Wirksamkeit von Cyproconazol in Kombination mit Dimethyldidecylammoniumchlorid gegen holzerstörende Basidiomyceten.

Die Untersuchungen der Wirkstoffe wurden nach den Europäischen Prüfnormen EN 84 (1979) und 113 (1986) durchgeführt. Die Behandlung mit den Wirkstoffen verhindert eine Zerstörung des Holzes. Die Wirkung der Behandlung wird indirekt über den nicht stattfindenden Gewichtsverlust der Probehölzer quantifiziert.

Als Probehölzer wurde Kiefernspiltholz, als Prüfpilze wurden Coniophora puteana (Kellerschwamm), Poria placenta (Fleischfarbener Porenschwamm), Gloeophyllum trabeum (Balkenblättling) und Trametes (Coriolus) versicolor (Schmetterlings-Tramete) verwendet. Deutlich geringere Mengen der erfindungsgemäßen Kombination von Cyproconazol (A: 2-(4-chlorophenyl)-3-cyclopropyl-3-methyl-1-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-

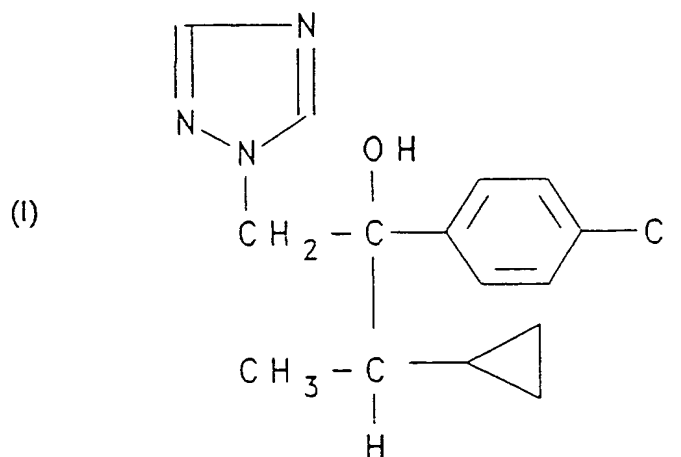
butan-2-ol)) und Dimethyldidecyl-ammoniumchlorid (B1) erzielen das gleiche Resultat (0% Gewichtsverlust) wie Cyproconazol oder B1 alleine. Vergleichbare Resultate wurden auch mit Buche als Probehholz erzielt.

Tabelle

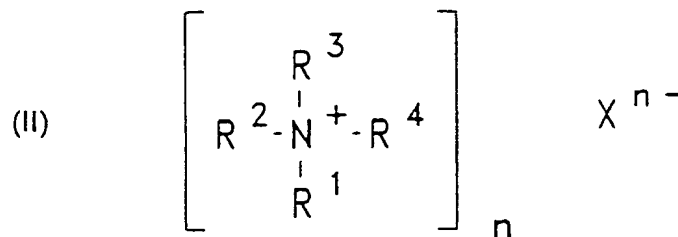
| Kiefernspiltholz |  |       |          |
|------------------|--|-------|----------|
| Pilze            | Menge (g/m <sup>3</sup> ) aktive Substanz bei 0% Gewichtsverlust |       |          |
|                  | A + B1   | A     | B1       |
| Coniophora       | 121 g +<br>605 g   | 247 g | 12 415 g |
| Gloeophyllum     | 119.5g +<br>+ 597.5 g  | 247 g | 12 505 g |
| Poria            | 121 g +<br>605 g   | 243 g | 3 175 g  |
| Coriolus         | 105 g +<br>525 g   | 418 g | 2 675 g  |

### Patentansprüche

1. Fungizide Mittel, gekennzeichnet durch einen Gehalt an  
A) Cyproconazol der Formel I



- in Kombination mit  
B) anorganischen oder organischen Ammoniumsalzen der Formel II,



worin R<sup>1</sup> - R<sup>4</sup> gleich oder verschieden sind und einen über eine C-N-Bindung gebundenen

organischen Substituenten mit bis zu 18 C-Atomen bedeuten oder drei der Reste  $R^1$  -  $R^4$  zusammen mit dem N-Atom ein heteroaromatisches System bilden,  $X^{n-}$  das Anion einer anorganischen oder organischen n-basischen Säure und n 1, 2 oder 3 ist.

- 5 2. Fungizide Mittel gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie die Wirkstoffe A und B im Gewichtsverhältnis 1:2,5 bis 1:25 enthalten.
3. Fungizide Mittel nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Gewichtsverhältnis A:B 1:4 bis 1:6 beträgt.
- 10 4. Fungizide Mittel nach Anspruch 1, 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß sie 0,1 bis 50 Gew.-% Wirkstoffgemisch und 99,5 - 50 Gew.-% übliche Formulierungshilfsmittel für Zubereitungen als versprühbare Lösungen enthalten.
- 15 5. Verfahren zur Bekämpfung von schädlichem Pilzbewuchs auf Holz, dadurch gekennzeichnet, daß man auf das zu behandelnde Holz eine wirksame Menge einer synergistischen Mischung bestehend aus der Verbindung Cyproconazol in Kombination mit Verbindungen der Formel II aufbringt.
6. Verfahren gemäß Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß man die Wirkstoffe der Formeln I und II im  
20 Gewichtsverhältnis 1:2,5 bis 1:25 anwendet.
7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß man die Wirkstoffe der Formeln I und II im Gewichtsverhältnis 1:4 bis 1:6 anwendet.
- 25 8. Verfahren nach Anspruch 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, daß man die synergistische Mischung in einer Aufwandmenge von 15 bis 600 l/m<sup>3</sup> Holz aufbringt.
9. Verfahren gemäß Anspruch 6, 7 oder 8, dadurch gekennzeichnet, daß man Spritzbrühen anwendet, die 1 bis 100 g/l der Verbindung der Formel I und 5 bis 500 g/l einer Verbindung der Formel II enthalten.
- 30 10. Verwendung einer Kombination der Verbindungen der Formeln I und II zur Bekämpfung von holzerstörenden Pilzen, dadurch gekennzeichnet, daß die Wirkstoffe gemeinsam oder kurz nacheinander ausgebracht werden.

35

40

45

50

55

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



Europäisches  
Patentamt

# EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 93 10 1576  
Seite 1

| EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE   |   |  |   |
|--|---|--|---|
| Kategorie  | Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile   | Betrifft Anspruch  | KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5)          |
| X  | GB-A-2 199 749 (SANDOZ)<br>* Seite 1, Absatz 4 - Seite 2, Absatz 1 *<br>* Seite 2, Absatz 9 - Seite 3, Absatz 1 *   | 1-4  | A01N43/653<br>B27K3/50<br>/(A01N43/653,<br>33:12) |
| Y  | ---   | 5-10   |   |
| Y  | CHEMICAL PATENTS INDEX, BASIC ABSTRACTS JOURNAL<br>Section Ch, Week 8637, 5. November 1986<br>Derwent Publications Ltd., London, GB;<br>Class C, AN 86-239113/37<br>* Zusammenfassung *<br>& BE-A-904 660 (JANSSEN PHARMACEUTICA)<br>* Seite 1, Zeile 22 - Zeile 28 *<br>* Seite 3, Zeile 5 - Seite 9, Zeile 10 * | 5-10   |   |
| X  | FR-A-2 609 366 (PRODUITS SANDOZ)<br>* Seite 5, Zeile 29 - Zeile 32 *<br>* Seite 6, Zeile 2 - Zeile 17 *<br>* Seite 7, Zeile 1 - Zeile 7 *   | 1-4  |   |
| P,X  | EP-A-0 484 279 (CIBA-GEIGY)<br>* Seite 2, Zeile 3 - Zeile 40 *<br>* Seite 3, Zeile 41 - Zeile 44 *<br>* Seite 4, Zeile 13 - Zeile 15 *  | 1-4  | RECHERCHIERTE<br>SACHGEBIETE (Int. Cl.5)          |
| A  | EP-A-0 328 466 (XYLOCHIMIE)<br>* Seite 2, Zeile 51 - Seite 4, Zeile 27 *<br>* Seite 4, Zeile 64 - Seite 8, Zeile 41 *   | 1-10   | A01N<br>B27K                                      |
| A  | EP-A-0 237 764 (BAYER)<br>* Seite 2, Zeile 16 - Seite 6, Zeile 13 *<br>* Seite 7, Zeile 36 *<br>* Seite 9; Abbildung III-6 *  | 1-10   |   |
| A  | EP-A-0 336 186 (BAYER)<br>* Seite 3, Zeile 1 - Zeile 2 *<br>* Seite 3, Zeile 16 - Zeile 41 *<br>* Seite 11, Zeile 58 - Seite 12, Zeile 27 *   | 1-10   |   |
| Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt  |   |  |   |
| Recherchenamt<br>DEN HAAG  |   | Abschlußdatum der Recherche<br>07 MAI 1993   | Prüfer<br>LAMERS W.                               |
| KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE  |   |  |   |
| X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet<br>Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie<br>A : technologischer Hintergrund<br>O : mündliche Offenbarung<br>P : Zwischenliteratur |   | T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze<br>E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist<br>D : in der Anmeldung angeführtes Dokument<br>L : aus andern Gründen angeführtes Dokument<br>& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument |   |

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



| EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE  |   |   |  |
|---|---|---|--|
| Kategorie   | Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile | Betrifft Anspruch   | KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5) |
| A   | EP-A-0 255 987 (SANDOZ)<br>* das ganze Dokument *                                   | 1-10  |  |
|   |   |   | RECHERCHIÉRIE SACHGEBIETE (Int. Cl.5)    |
| Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt   |   |   |  |
| Recherchemert<br><b>DEN HAAG</b>  | Abschlußdatum der Recherche<br><b>07 MAI 1993</b>                                   | Prüfer<br><b>LAMERS W.</b>  |  |
| KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE   |   |   |  |
| X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet<br>Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie<br>A : technologischer Hintergrund<br>O : mchtschriftliche Offenbarung<br>P : Zwischenliteratur |   | T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze<br>E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist<br>D : in der Anmeldung angeführtes Dokument<br>L : aus andern Gründen angeführtes Dokument<br>& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument |  |

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**